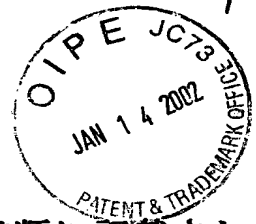


CFL 323 US

App. No. 09/982,846

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE



別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出願年月日

Date of Application:

2000年10月31日

出願番号

Application Number:

特願2000-332383

出願人

Applicant(s):

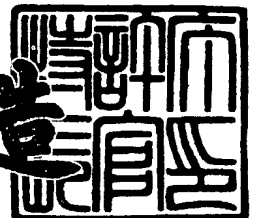
キヤノン株式会社

RECEIVED
JAN 16 2002
TC 2800 MAIL ROOM

2001年11月26日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

及川耕造



出証番号 出証特2001-3102808

【書類名】 特許願

【整理番号】 4146112

【提出日】 平成12年10月31日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 G03G 15/02

【発明の名称】 堆積膜形成方法

【請求項の数】 3

【発明者】

【住所又は居所】 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社
社内

【氏名】 小池 淳

【発明者】

【住所又は居所】 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社
社内

【氏名】 金井 正博

【特許出願人】

【識別番号】 000001007

【氏名又は名称】 キヤノン株式会社

【代理人】

【識別番号】 100088328

【弁理士】

【氏名又は名称】 金田 暢之

【電話番号】 03-3585-1882

【選任した代理人】

【識別番号】 100106297

【弁理士】

【氏名又は名称】 伊藤 克博

【選任した代理人】

【識別番号】 100106138

【弁理士】

【氏名又は名称】 石橋 政幸

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 089681

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 堆積膜形成方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 水素ガスおよび少なくとも Si 元素を含有する堆積膜の原料ガスを真空容器内に導入しつつ、該真空容器内に設けた放電電極に高周波電力を供給してプラズマ化し、該真空容器内の基板上にプラズマ CVD 法により堆積膜を形成する堆積膜形成方法において、

前記真空容器内のプラズマが生じる位置に設けた補助電極に、一周期中に少なくとも 2 つ以上の振幅の異なる波形成分を有する周期性電圧を印加しながら堆積膜を形成することを特徴とする堆積膜形成方法。

【請求項 2】 周期性電圧は、一周期中に、水素ラジカルの変化量よりも Si 元素を含有する化合物のラジカルの変化量が大きくなる振幅の波形成分と、 Si 元素を含有する化合物のラジカルの変化量よりも水素ラジカルの変化量が大きくなる振幅の波形成分とを有する請求項 1 記載の堆積膜形成方法。

【請求項 3】 補助電極は、基板とこれに対向した放電電極との間の位置に設けられる請求項 1 又は 2 記載の堆積膜形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、プラズマ CVD 法により堆積膜を形成する方法に関する。本発明の方法は、例えば、アモルファスシリコンやアモルファス合金を用いた太陽電池等の光起電力素子を構成する半導体薄膜の成膜方法として非常に有用であり、成膜速度を高く維持しながら、大面積に良質かつ均質なアモルファスシリコン系、マイクロクリスタルシリコン系堆積膜を良好に成膜できる。

【0002】

【従来の技術】

プラズマ CVD 法によって作製されるアモルファスシリコンやマイクロクリスタルシリコンは、結晶シリコンや多結晶シリコンと比較して大面積の半導体デバイスを比較的容易に形成することができる。そのため、これらのシリコン膜は、

大きな面積を必要とする半導体デバイス、具体的には、太陽電池、複写機の感光ドラム、ファクシミリのイメージセンサー、液晶ディスプレイ用の薄膜トランジスタ等に多く用いられている。

【0003】

アモルファスやマイクロクリсталシリコン膜は、一般に、原料ガスを高周波放電によって分解してプラズマ状態にし、このプラズマ中に置かれた基板上に成膜する、いわゆるプラズマCVD法により形成される。

【0004】

プラズマCVD法によって大面積にアモルファスシリコン膜を形成する場合、従来は、RF周波数（13.56MHz近傍）の高周波が一般に用いられていた。一方、近年は、基板が大型化するデバイスの要請が有り、これを受けて、大面積の成膜を行なうCVD装置が検討されている。しかし、この場合、従来の小面積対応装置では許容範囲内であった「膜質の不均一性」という問題が顕在化している。

【0005】

また、生産性の向上という観点から、成膜速度の高速化も基板の大型化と共に強く求められるようになって来ている。これを受けて、いくつかの方法が実施されている。典型的なものは、（1）原料ガスの流量を増やす方法と、（2）高周波放電の電力を高める方法等である。また、（3）VHF周波数（約30～300MHz）を用いたプラズマCVDも有力な技術として注目されている。例えば、Amorphous Silicon Technology 1992 p.15-26 (Materials Research Society Symposium Proceedings Volume 258) には、放電周波数を13.56MHzのRFからVHF周波数にすることによって、成膜速度を格段に高めることができ、高速で良好な堆積膜を形成可能になると報告されている。

【0006】

上記方法（1）～（3）は、大面積成膜においても成膜速度を増加させるという点においては有効である、しかし、何れの方法においても、大面積成膜により膜質均一性がさらに悪化し、加えて全体の膜質も低下するという前述の問題が生じてしまう。

【 0 0 0 7 】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、上述の各従来技術の課題に鑑みなされたものである。すなわち、本発明の目的は、大面積にわたって高品質で優れた均一性を有するアモルファスシリコン系およびマイクロクリスタル系堆積膜等を、高い成膜速度で形成できる堆積膜形成方法を提供することにある。

【 0 0 0 8 】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、上記目的を達成すべく種々の検討を重ねた結果、これら膜質に係る問題の原因が「原料ガス（ここでは H_2 を除く）中に含まれる堆積膜の前駆体と、それ以外の原料ガスからの生成種との割合の不適切さ」と「原料ガス（ここでは H_2 を除く）中に含まれる堆積膜の前駆体の数に対する水素ラジカル数の割合の不適切さ」の2点に起因することを突き止めた。つまり、それらの割合を是正することで、大面積で高速成膜時の膜質均一性の悪化を抑えることができ、全面に生じる膜質の低下を低減できることを見出し、上記目的を達成するに至った。

【 0 0 0 9 】

すなわち本発明は、水素ガスおよび少なくともSi元素を含有する堆積膜の原料ガスを真空容器内に導入しつつ、該真空容器内に設けた放電電極に高周波電力を供給してプラズマ化し、該真空容器内の基板上にプラズマCVD法により堆積膜を形成する堆積膜形成方法において、前記真空容器内のプラズマが生じる位置に設けた補助電極に、一周期中に少なくとも2つ以上の振幅の異なる波形成分を有する周期性電圧を印加しながら堆積膜を形成することを特徴とする堆積膜形成方法である。

【 0 0 1 0 】

【発明の実施の形態】

まず、本発明の作用に関して説明する。

【 0 0 1 1 】

一般に知られているように、プラズマ中に電極を設けて電位を印加するとき、

印加電圧がプラズマ電位よりも高ければ電極表面には電子によるシース（電子シース）が形成され、印加電圧がプラズマ電位よりも低ければ電極表面にはイオンによるシース（イオンシース）が形成される。これらのシースは空間電荷の密度分布であるから、電界を伴っている。この電界強度は、プラズマ電位からの電位差が等しければ、プラズマ電位よりも低い電位を印加した時により大きくなる（電子とイオンの質量差に基づく）。つまり、もし仮に、この電界によってプラズマ中の電子にエネルギーを与えようとするならば、電極にプラズマ電位よりも低い電位を印加するのが有効である。ところが、この電圧の印加で電極近傍の電子が全て弾き飛ばされてしまうと（イオンシースが形成されると）、当然それ以降は新たな電子が電界のために電極付近には近づけないので、電子へのエネルギー付与は停止してしまう。

【 0 0 1 2 】

本発明においては、このような場合、一旦印加電圧をプラズマ電位近くに戻すことにより電極近傍に電子を呼び戻し、その後再びプラズマ電位よりも低い電圧を印加するといった、周期的な印加でこの問題を解決する。このようにして形成された電界はプラズマ中の電子を加速し、これが原料ガスを解離し、膜形成のための前駆体（ SiH^* 、 SiH_2^* 、 SiH_3^* 、 H^* 等）を高効率で生成する。

【 0 0 1 3 】

一周期中に少なくとも2つ以上の振幅の異なる波形成分（電圧－時間曲線において、振幅を与える隣接ピーク間の電圧推移）を有する周期性電圧は、それぞれ必要な前駆体を選択生成するために最適強度の電界がプラズマ中に生起するように設定すればよく、また補助電極への電子の流入が起こらない方向で印加すればよい。通常、振幅電位は、一般的なCVDの必須前駆体である H^* と SiH_4 からの1または複数個のラジカルが選択生成するように設定することが望ましい。それらの生成比は、単位時間当たりの電圧印加回数で制御することができる。

【 0 0 1 4 】

この電圧の印加によって生じる電界の周期的な変動は、補助電極へのイオンシースの形成を防ぐ為のものであり、通常、イオンに及ぼす電界の効果がほとんど無い周波数が選ばれる。これによって、一周期毎に電界印加機構近傍の電子を弾

き飛ばしては再び近傍に戻すといった、連続的かつ効果的な加速が可能となり、その際、イオンにほとんど運動エネルギーを与えることがない（プラズマ電位を変えない）。

【 0 0 1 5 】

また本発明は、既存のプラズマ中に電界を形成するので、原料ガスの電離プロセスを経ることなく、必要最小限の強度の電界で電子を“効果的に原料ガスの解離、活性化ができる”エネルギーにまで加速できる。ここで重要なことは、原料ガスの電離プロセスを経ることなく、という点である。すなわち、電離過程を含まないことで電極への流入電流は極めて僅かによく、その結果、電極の加熱も非常に少ない。このことは、電極形態が熱的にも電氣的にもシンプルかつスマートであることを許容し、例えば基板近傍に電極を配置しても堆積膜に物性、形態的な電極痕跡を残さないという効果をも奏する。

【 0 0 1 6 】

これまで、例えば特開平 5 - 2 4 9 9 2 号公報、特登第 2 8 1 9 0 3 0 号公報、特登第 2 8 1 9 0 3 1 号公報等に記載の通り、プラズマ中に電極を配置して、様々な電力、電位を印加することにより発生する定常電界（ほとんど変化しない直流的電界）でイオンのエネルギーを制御しようとするものは多数あった。しかし、ある特定の堆積膜前駆体（例えばラジカル等）の生成の為に電子を加速（高エネルギー化）する電子の加速手段として、本発明のように周期的な電界を印加するという方法は無かった。つまり本発明は、イオンの追従できない（イオンにエネルギーを与えない）高周波電界で、電子だけに特定のエネルギーを与えることで、水素ラジカルを含む堆積膜の前駆体を効率よく選択生成する方法であり、従来の公知技術とは一線を画するものである。

【 0 0 1 7 】

次に、本発明の好適な実施形態について説明する。

【 0 0 1 8 】

〔放電電極に印加される高周波電力〕

本発明における放電電極の役割は、次の 2 点にある。

(1) 一般的なプラズマ中の電子温度以下のエネルギーで生成しうる主要前駆体

の生成を、同時に起こる不必要活性種のプラズマ中濃度が堆積膜の膜質に関して許容される範囲内で行うこと。

(2) 補助電極で不足分の主要前駆体の生成を行う際に必須の電子を生成すること。

【 0 0 1 9 】

したがって、これらの実現のため、放電生起用高周波電力の周波数としては、原料ガスの分解が効率よく行え、大面積に均一なプラズマを生成し得る周波数範囲内に設定すればよく、好ましくは 1 0 k H z から 5 G H z、より好ましくは 1 M H z から 2 0 0 M H z である。約 1 0 k H z より低い周波数では原料ガスの分解効率が低くなる傾向があり、約 5 G H z より高い周波数では大面積に均一なプラズマを得ることが困難となる傾向がある。

【 0 0 2 0 】

[補助電極に印加される周期的に変動する電圧]

本発明において、周期的に変動する電圧波形としては、補助電極が概ねプラズマ電位から、より低い電位（マイナス極性で、絶対値の大きな方向の電位）に変化する間に電子を加速する必要上、立ち下がりが急峻であることが望ましく、この点から矩形波、台形波等の波形が適している。

【 0 0 2 1 】

また、本発明における印加電圧の周波数は、下限はイオンの不必要な加速（高エネルギー化）を誘起しないよう、好ましくは 1 0 0 k H z 以上、より好ましくは 1 M H z 以上に設定し、上限は電極放電が可能な周波数以下であることから、好ましくは 5 0 0 M H z 以下、より好ましくは 1 0 0 M H z 以下に設定する。

【 0 0 2 2 】

また、本発明において印加電圧の最大振幅は特に限定されないが、不要な水素の電離を誘起しないよう、水素分子の最大電離断面積である 8 0 V 程度以下に設定することが種々の状況下で有効であり、水素分子の最大解離断面積が約 1 6 e V であること、プラズマ中への電界の浸透、減衰の程度を考慮し、好ましくは 5 V 乃至 8 0 V に、より好ましくは 5 V 乃至 6 0 V に設定する。

【 0 0 2 3 】

〔補助電極〕

本発明における補助電極の形態としては、例えば、丸棒状、角棒状、板状、メッシュ状等が考えられる。ただし、できる限り電極表面に電界強度の分布の偏りが生じないように、エッジが無く、先端部が基板成膜面に対向しない形態が好ましい。また、体積の小さなものは異常放電やガスの乱流化等の原因となり難いので、金属材料等の高強度材を用いた上で、できるだけ小径化した丸棒等が好適である。

〔0024〕

〔原料ガス〕

本発明において、原料ガスとは、少なくともSi元素を含有する堆積膜を形成する為の原料ガスである。したがって、原料ガスは、少なくともシリコン原子を含有したガス化し得る化合物を含むガスであるが、それ以外に、ゲルマニウム原子を含有したガス化し得る化合物、炭素原子を含有したガス化し得る化合物などを同時に含んでいてもよいし、その他各種ガスの混合ガスを用いてもよい。

〔0025〕

シリコン原子を含有したガス化し得る化合物としては、例えば、鎖状または環状シラン化合物が用いられる。具体例としては、 SiH_4 、 Si_2H_6 、 SiFH_3 、 SiF_2H_2 、 SiF_3H 、 Si_3H_8 、 SiD_4 、 SiHD_3 、 SiH_2D_2 、 SiH_3D 、 SiFD_3 、 SiF_2D_2 、 $\text{Si}_2\text{D}_3\text{H}_3$ 、 $(\text{SiF}_2)_5$ 、 $(\text{SiF}_2)_6$ 、 $(\text{SiF}_2)_4$ 、 Si_2F_6 、 Si_3F_8 、 $\text{Si}_2\text{H}_2\text{F}_4$ 、 $\text{Si}_2\text{H}_3\text{F}_3$ 、 SiCl_4 、 $(\text{SiCl}_2)_5$ 、 SiBr_4 、 $(\text{SiBr}_2)_5$ 、 Si_2Cl_6 、 SiHCl_3 、 SiH_2Br_2 、 SiH_2C_2 、 $\text{Si}_2\text{Cl}_3\text{F}_3$ 等のガス状態または容易にガス化し得るものが挙げられる。なお、Dは重水素を表す。

〔0026〕

ゲルマニウム原子を含有したガス化し得る化合物としては、例えば、 GeH_4 、 GeD_4 、 GeF_4 、 GeFH_3 、 GeF_2H_2 、 GeF_3H 、 GeHD_3 、 GeH_2D_2 、 GeH_3D_3 、 Ge_2H_6 、 Ge_2D_6 等が挙げられる。

〔0027〕

炭素原子を含有したガス化し得る化合物としては、 CH_4 、 CD_4 、 $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$

(n は整数)、 C_2H_2 、 CO_2 、 CO 等が挙げられる。

【0028】

また、価電子制御するためにp型層またはn型層に導入される物質としては、周期律第III族原子および第V族原子が挙げられる。

【0029】

第III族原子導入用の出発物質として有効に使用されるもののうち、ホウ素原子導入用としては、 B_2H_6 、 B_4H_{10} 、 B_5H_{11} 、 B_6H_{10} 、 B_6H_{12} 、 $B_6:H_{14}$ 等の水素化ホウ素、 BF_3 、 BCl_3 等のハロゲン化ホウ素等を挙げることができる。この他に、 $AlCl_3$ 、 $GaCl_3$ 、 $InCl_3$ 、 $TlCl_3$ 等も、第III族原子導入用の出発物質として用いることができる。特に B_2H_6 、 BF_3 が適している。

【0030】

第V族原子導入用の出発物質として有効に使用されるもののうち、磷原子導入用としては、 PH_3 、 P_2H_4 等の水素化磷 PF_3 、 PF_5 、 PCl_3 、 PCl_5 、 PBr_3 、 PBr_5 、 PI_3 等のハロゲン化磷が挙げられる。この他、 AsH_3 、 AsF_3 、 $AsCl_3$ 、 $AsBr_3$ 、 AsF_5 、 SbH_3 、 SbF_3 、 SbF_5 、 $SbCl_3$ 、 $SbCl_5$ 、 BiH_3 、 $BiCl_3$ 、 $BiBr_3$ 等も、第V族原子導入用の出発物質として用いることができる。

【0031】

また、前記ガス化し得る化合物を H_2 、 He 、 Ne 、 Ar 、 Xe 、 Kr 等のガスで適宜希釈して、成膜室に導入しても構わない。

【0032】

[堆積膜形成装置]

本発明の堆積膜形成方法を実施するにあたっては、各種の堆積膜形成装置を用いることができるが、例えば図1に模式的に示す構成の装置を挙げることができる。図1に示す装置では、導電性基板102とこれに対向した放電電極105の間に棒状の補助電極110を配置し、これに一周期中に少なくとも2つ以上の振幅の異なる波形成分（電圧－時間曲線において、振幅を与える隣接ピーク間の電圧推移）を有する周期性電圧を印加する構成になっている。

【 0 0 3 3 】

図 1 において、真空容器 1 0 1 の内部で、導電性基板 1 0 2 は導電性の基板ホルダー 1 0 3 にセットされ、真空容器 1 0 1 と共に電氣的に接地されている。基板ホルダー 1 0 3 内にはヒーター 1 0 4 が設けられ、基板 1 0 2 は所定温度に加熱される。基板 1 0 2 に対向した位置には平板状の放電電極 1 0 5 が設けられ、放電電極 1 0 5 にはガード電極 1 0 6 が設けられている。放電電極 1 0 5 には、高周波信号発生器 1 1 9、高周波電源 1 0 7 が整合回路 1 0 8、ブロッキングコンデンサー 1 0 9 を介して接続されている。補助電極 1 1 0 には、高周波信号発生器 1 1 2 が、電力増幅器 1 1 1 を介して接続されている。また真空容器 1 0 1 には、原料ガスを供給手段 1 1 4 に接続された原料ガス導入管 1 1 5 と、真空排気手段 1 1 6 に接続された排気管 1 1 7 が設けられ、原料ガスの導入と排気が行われる。なお、1 1 8 は排気管に設けられたバルブであり、1 1 3 は後述する実施例において補助電極 1 1 0 の表面電位を測定する為に用いたオシロスコープである。

【 0 0 3 4 】

【実施例】

以下、本発明の実施例について説明するが、本発明はこれらの実施例によって何ら限定されるものではない。

【 0 0 3 5 】

【実施例 1】

本例では、図 1 に示した構成の堆積膜形成装置を用い、補助電極 1 1 0 には、プラズマ電位との電位差が負の極大を有する周期性電圧を印加した。そして、電圧の最大振幅に対する基板近傍の水素ラジカル (H^*) および SiH ラジカル (SiH^*) の生成量の変化を調べた。また同時に、補助電極を設置しない従来の堆積膜形成方法と比較した。

【 0 0 3 6 】

具体的には、以下の工程手順に従って実施した。

【 0 0 3 7 】

(1) 図 1 に示した装置において、まず、ステンレス製の基板ホルダー 1 0 3

に、30 cm角、0.15 mm厚のステンレス基板102 (SUS430-BA) が接地状態になるようにセットして、真空容器101内を排気手段116により、一旦1 Pa以下に真空排気した。

【0038】

(2) 引き続き排気を行いながら、ガス供給手段114からガス導入管115を介してHeガスを100 ml/min(normal)導入し、排気弁118の開度を調整することで真空容器101の内圧を100 Paに維持した。

【0039】

(3) 上記(2)の状態、基板ホルダー103内のヒーター104により、基板102を300℃に約60分間加熱した。基板102が充分均一に加熱されたら、引き続き加熱しつつHeガスの導入を停止し、ガス供給手段114からの供給ガスをSiH₄とH₂の混合ガスに切り替えた。ここで、SiH₄ガスの流量は300 [ml/min(normal)]、H₂ガスの流量は1200 [ml/min(normal)]、真空容器101の内圧は266 Paに設定した。

【0040】

(4) 次に、基板102から1.5 cmの距離をおいて対向するアルミニウム製の放電電極105に、高周波電源107から、整合回路108、ブロッキングコンデンサー109を介して40 MHzの高周波電力500 Wを供給した。また、補助電極110としてステンレス製丸棒(φ5 mm、長さ35 cm)を用い、放電電極105と基板102の中央にそれぞれに対して平行かつガスの流れに対しては概ね直交するように設置した。この補助電極110には、周波数1 MHz、デューティー比50%の矩形波を、厳密には最大電圧がプラズマ電位の5 V下になるように印加した。このような条件で真空容器101内にグロー放電を発生させ、供給ガスをプラズマ分解し、基板102上にアモルファスシリコン膜を堆積させた。

【0041】

本例においては、補助電極110の表面電位はオシロスコープ113によって測定し、基板102近傍の水素ラジカル量およびSiHラジカル量の測定は、プラズマ分光測定装置によりリアルタイムでモニターすることにより行った。

【0042】

図2は、補助電極110への印加電圧振幅に対する水素ラジカル(H*)量を示す656nmの発光強度と、SiHラジカル(SiH*)量を示す414nmの発光強度を調べた結果を示すグラフである。このグラフにおける発光強度は、補助電極102を設置していない状態でのH*およびSiH*の発光強度をそれぞれ1とした相対値で示した。この結果から、SiH*は概ね電圧振幅5Vで、H*は概ね40Vで効率よく生成することがわかった。

【0043】

そこで次に、電圧振幅を40Vに固定し、電圧印加周波数を変化させること以外は全て上記と同一の条件で、H*およびSiH*の発光強度をそれぞれ測定した。図3は、その結果を示すグラフである。また、同様に電圧振幅を5Vに固定し、電圧印加周波数を変化させること以外は全て上記と同一の条件で、H*およびSiH*の発光強度をそれぞれ測定した。図4は、その結果を示すグラフである。

【0044】

図3および図4に示す結果から、H*を効率よく生成させる印加電圧の単位時間当たりの印加回数を変化させることで、SiH*の量を変化させることなく、H*の量を制御できること、および、その反対に、SiH*を効率よく生成させる印加電圧の単位時間当たりの印加回数を変化させることで、H*の量を変化させることなく、SiH*の量を制御できることがわかった。

【0045】

これらの知見を元に、次は、SiH*を効率よく生成させる印加電圧(5V)と、H*を効率よく生成させる印加電圧(40V)を組み合わせた周期性電圧として、図5～図8(波形A、B、C、D)に示す4種の周期性電圧を印加し、SiH*とH*の量の独立制御の可能性を調べた。各波形において、5Vのピーク部分が、Si元素を含有する化合物のラジカルの変化量よりも水素ラジカルの変化量が大きくなる振幅の波形成分であり、40Vのピーク部分が、水素ラジカルの変化量よりもSi元素を含有する化合物のラジカルの変化量が大きくなる振幅の波形成分である。結果を図9に示す。

【 0 0 4 6 】

図 9 に示す結果から、本発明の堆積膜形成方法、すなわち補助電極 1 1 0 に一周期中に少なくとも 2 つ以上の振幅の異なる波形成分（電圧－時間曲線において振幅を与える隣接ピーク間の電圧推移）を有する周期性電圧を印加することで、プラズマ中の複数の主要前駆体量をそれぞれ独立に制御できることがわかる。

【 0 0 4 7 】

〔実施例 2〕

本例では、放電電極 1 0 5 に供給する高周波電力の周波数を 6 0 M H z にした場合について調べた。すなわち、その周波数を 6 0 M H z に変更し、また H₂ガスの流量を 6 0 0 ml/min(normal)、真空容器 1 0 1 の内圧を 1 3 3 P a に変更したこと以外は、実施例 1 と同様に、波形 A、B、C、D の周期性電圧を印加し、S i H*と H*の量の独立制御の可能性を調べた。結果を図 1 0 に示す。

【 0 0 4 8 】

図 1 0 に示す結果から、放電電極 1 0 5 に供給する高周波電力の周波数を 6 0 M H z にした場合においても、実施例 1 と同様に、プラズマ中の複数の主要前駆体量をそれぞれ独立に制御できることがわかる。

【 0 0 4 9 】

〔実施例 3〕

本例では、図 1 に示した構成の堆積膜形成装置を用い、実施例 1 と同様の手順でステンレス基板 1 0 2 上にアモルファスシリコン膜を堆積し、n、i、p 層からなる光起電力素子の半導体膜を得た。n、i、p 層の形成条件を表 1 に示す。また、補助電極 1 1 0 への印加電圧波形を図 1 2 に示す。

【 0 0 5 0 】

【表 1】

表 1

堆積膜の名称	n 層	i 層	p 層
導電型・結晶形態 膜厚	n 型 a-Si 30 nm	i 型 a-Si 300 nm	p 型 a-Si 10 nm
原料ガスの流量 [ml/min(normal)]			
SiH ₄	300	500	10
H ₂	1000	1000	3000
PH ₃	1	無し	無し
BF ₃	無し	無し	0.1
圧力 (Pa)	133	133	133
基板加熱温度 (°C)	300	300	300
高周波電力 (W)	500	500	1200
周波数 (Hz)	60	60	60
補助電極印加電位			
波形 (図 9 参照)	矩形波	矩形波	矩形波
周波数 (MHz)	1	1	1
電圧振幅 (V)	4 & 40	4 & 40	4 & 40
V _p -V _{max} (V) *	5	5	5

* V_p=プラズマ電位
V_{max}=印加電圧最大値
V_p-V_{max}=両者の電位差

各層の形成の間には真空容器内を一度十分に真空排気してから、He ガスで数回パージを行った。

【0051】

表 1 に示した形成条件で n、i、p 層を基板上に堆積した後、冷却し、装置から取り出した。その上に、真空蒸着装置によって 70 nm 厚の ITO 透明導電膜を全面に蒸着した。さらにその上に、ピッチ 3 mm で幅 0.1 mm の櫛状に、厚さ 0.1 mm の Ag の集電電極を銀ペーストのスクリーン印刷によって設け、約 30 mm 角の光起電力素子を 100 個形成した。

【0052】

この 100 個の光起電力素子について、その光電変換効率を測定した。この光電変換効率については、ガスの流れ方向の 10 ポイント (サンプル) について、各々のポイントの流れ方向に直交する 10 サンプルの平均値を求め、10 個の平

均値の（最大値－最小値）／（最大値＋最小値）をもって流れ方向のバラツキとし、これを光起電力素子の特性（光電変換効率）のバラツキとして評価した。

【 0 0 5 3 】

図 1 1 は、この測定における基板に対する補助電極の位置を示す。すなわち本実施例においては、図 1 1 の実験 A ～ D の 4 例について各々上記流れ方向のバラツキを求め、補助電極を設置しない場合のガス流れ方向のバラツキ（同様の手順で求めたもの）の比（補助電極有り／補助電極なし）を算出した。結果を表 2 に示す。さらに上記 4 例について、各々 1 0 0 個の光電変換効率と成膜速度の平均値を求め、補助電極を設置しない場合の光電変換効率と成膜速度の平均値との比（補助電極有り／補助電極なし）を算出した。この結果も併せて表 2 に示す。

【 0 0 5 4 】

【表 2】

表 2

	ガス流れ方向 バラツキ比	平均光電変 換効率比	平均成膜 速度比
実験 A	0.404	1.18	1.09
実験 B	0.071	1.36	1.10
実験 C	0.579	1.09	1.03
実験 D	0.321	1.19	1.10

各値は（補助電極有り／補助電極無し）の比である。

表 2 の結果から、本発明の堆積膜形成方法によれば、高い成膜速度を維持したまま、堆積膜全面の膜質の低下を起こすことなく、ガスの流れ方向の堆積膜の特性の均質化が実現することがわかる。

【 0 0 5 5 】

【実施例 4】

本例では、図 1 に示した構成の堆積膜形成装置を用い、実施例 1 と同様（補助電極 1 1 0 は図 1 1 の実験 B の設置形態）にして、ステンレス基板 1 0 2 上にマイクロクリスタシリコン膜を堆積した。膜の形成条件を表 3 に示す。また、補助電極 1 1 0 への印加電圧波形を図 1 3 に示す。

【 0 0 5 6 】

【表 3】

表 3

膜厚	7
原料ガスの流量 [ml/min(normal)]	
SiH ₄	50
H ₂	2000
圧力 (Pa)	27
基板加熱温度 (°C)	300
高周波電力 (W)	1200
周波数 (MHz)	80
補助電極印加電位	
波形 (図 1 3 参照)	矩形波
周波数 (MHz)	1
電圧振幅 (V)	4 & 40
V _p -V _{max} (V) *	5

* V_p=プラズマ電位
V_{max}=印加電圧最大値
V_p-V_{max}=両者の電位差

また比較の為に、補助電極に周期性電圧の印加を行わなかった場合についても同様の成膜を実施し、両者の結晶堆積率を比較した。この結晶堆積率の評価は、レーザーラマン分光器により、ラマン散乱スペクトルを測定し、 520 cm^{-1} 付近から結晶の鋭い信号と 480 cm^{-1} 付近の非晶質からのブロードな信号の強度比より求めた。実施例 3 と同様に基板から切り出した 100 個のサンプルについて実施し、その平均値により行った。

【 0 0 5 7 】

両者を比較した結果、補助電極に周期性電圧の印加を行った場合の方が、結晶堆積率が約 20 % 向上することがわかった。すなわち、本発明の堆積膜形成方法によれば、マイクロクリスタルシリコン膜の結晶堆積率も向上することがわかった。

【 0 0 5 8 】

【発明の効果】

以上説明したように、本発明によれば、大面積にわたって高品質で優れた均一性を有するアモルファスシリコン系堆積膜が、高い成膜速度で形成することが可能となり、また、マイクロクリスタルシリコン系堆積膜の結晶性の向上も可能となる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

本発明を実施し得る堆積膜形成装置の構成の一例を示す模式図である。

【図 2】

実施例 1 において、補助電極への印加電圧振幅に対する水素ラジカルと Si H ラジカルの発光強度を調べた結果を示すグラフである。

【図 3】

実施例 1 において、補助電極への水素ラジカル生成電圧印加周波数に対する水素ラジカルと Si H ラジカルの発光強度を調べた結果を示すグラフである。

【図 4】

実施例 1 において、補助電極への Si H ラジカル生成電圧印加周波数に対する水素ラジカルと Si H ラジカルの発光強度を調べた結果を示すグラフである。

【図 5】

実施例 1 において、補助電極へ印加した周期性電圧の波形 A を示すグラフである。

【図 6】

実施例 1 において、補助電極へ印加した周期性電圧の波形 B を示すグラフである。

【図 7】

実施例 1 において、補助電極へ印加した周期性電圧の波形 C を示すグラフである。

【図 8】

実施例 1 において、補助電極へ印加した周期性電圧の波形 D を示すグラフである。

【図 9】

実施例 1 において、波形 A、B、C、D の周期性電圧を印加した場合の、水素ラジカルと S i H ラジカルの発光強度を調べた結果を示すグラフである。

【図 1 0】

実施例 2 において、波形 A、B、C、D の周期性電圧を印加した場合の、水素ラジカルと S i H ラジカルの発光強度を調べた結果を示すグラフである。

【図 1 1】

実施例 3 において、光電変換効率のバラツキを測定する際の補助電極の位置を示す図である。

【図 1 2】

実施例 3 において、補助電極へ印加した周期性電圧の波形を示すグラフである。

【図 1 3】

実施例 4 において、補助電極へ印加した周期性電圧の波形を示すグラフである。

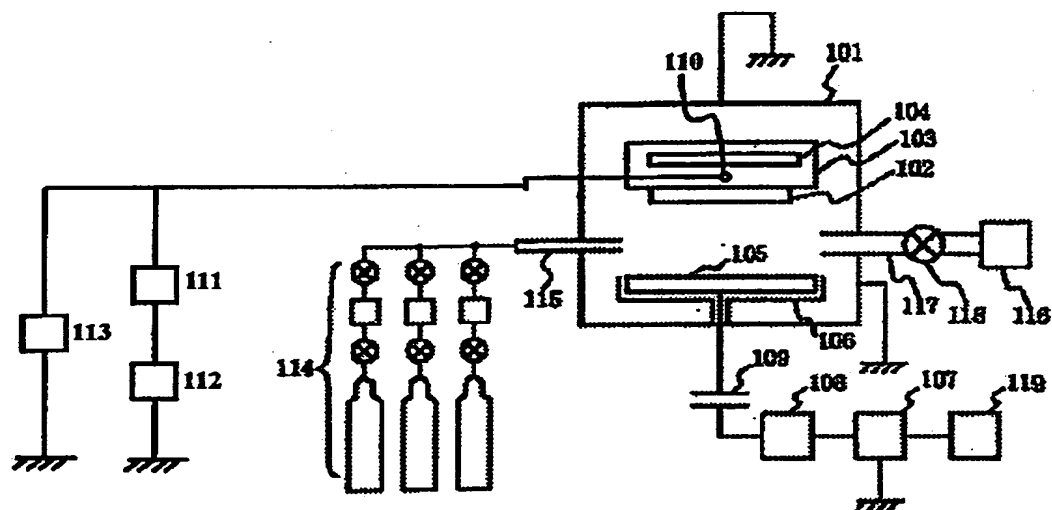
【符号の説明】

- 1 0 1 真空容器
- 1 0 2 基板
- 1 0 3 基板ホルダー
- 1 0 4 ヒーター
- 1 0 5 放電電極
- 1 0 6 ガード電極
- 1 0 7 高周波電源
- 1 0 8 整合回路
- 1 0 9 ブロッキングコンデンサー
- 1 1 0 補助電極
- 1 1 1 電力増幅器
- 1 1 2 高周波信号発生器
- 1 1 3 オシロスコープ
- 1 1 4 原料ガス供給手段

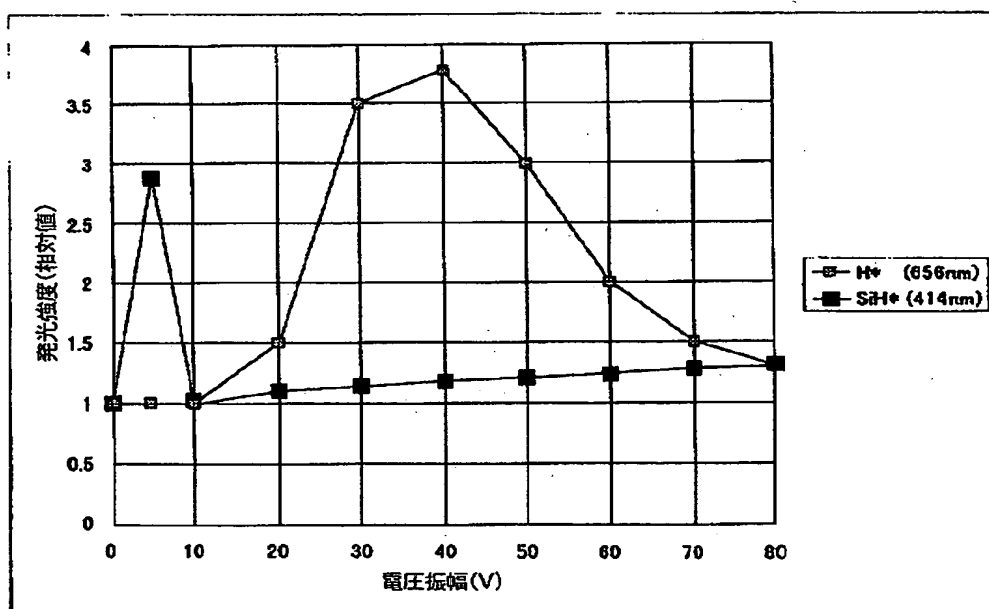
- 1 1 5 原料ガス導入管
- 1 1 6 真空排気手段
- 1 1 7 排気管
- 1 1 8 排気バルブ
- 1 1 9 高周波信号発生器

【書類名】 図面

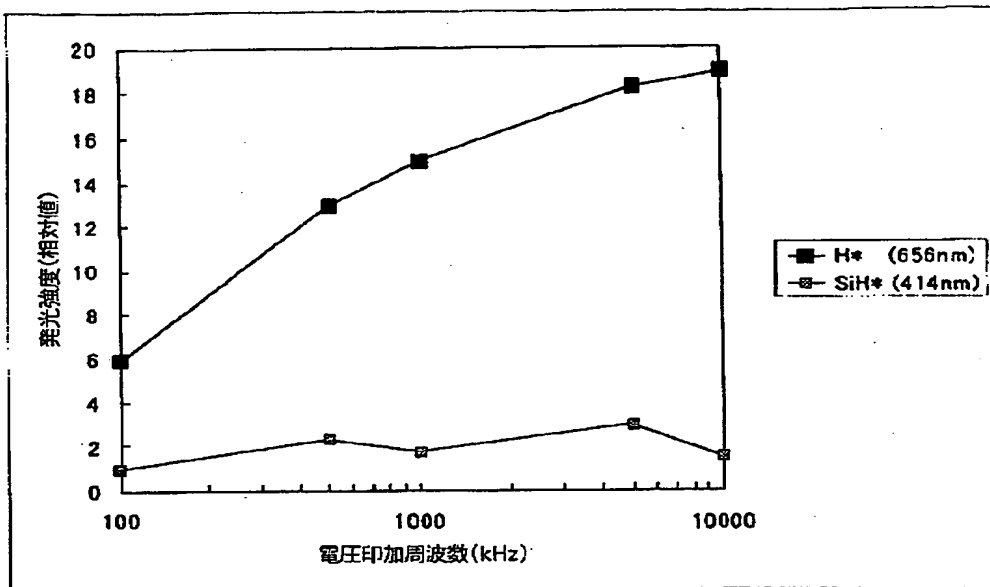
【図 1】



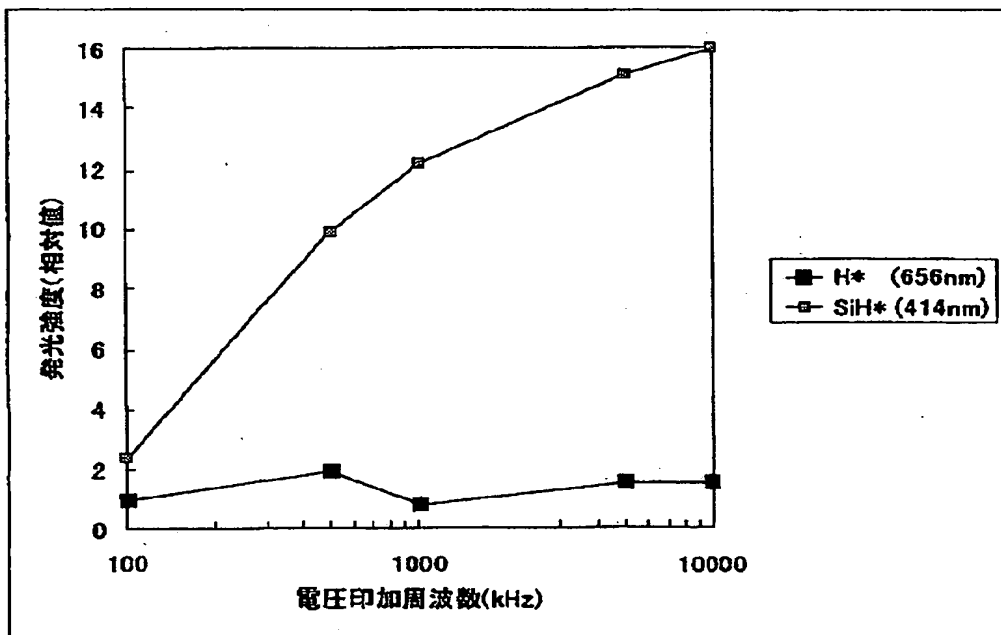
【図 2】



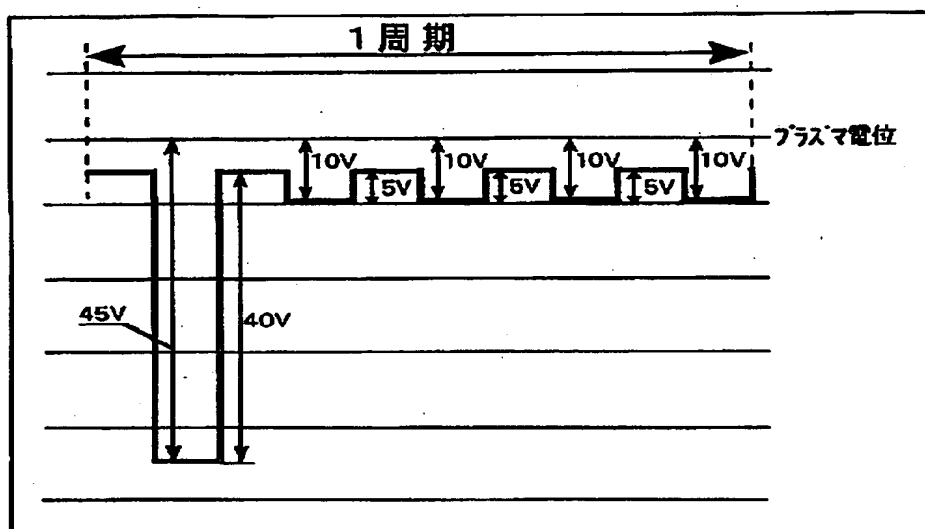
【図 3】



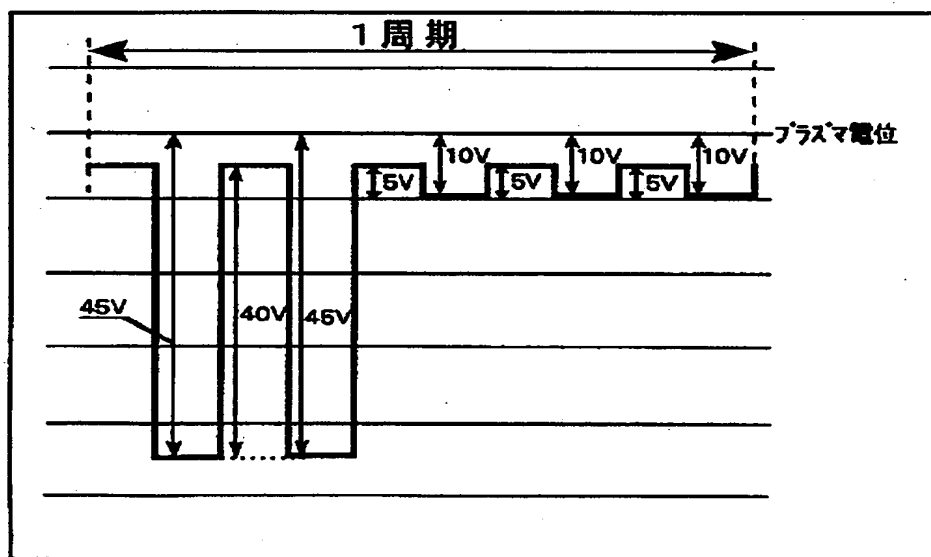
【図 4】



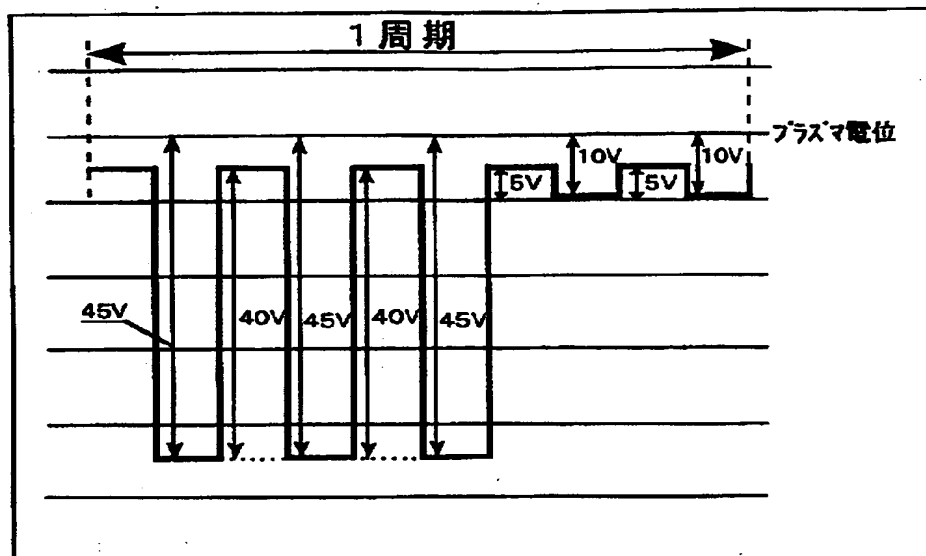
【図5】



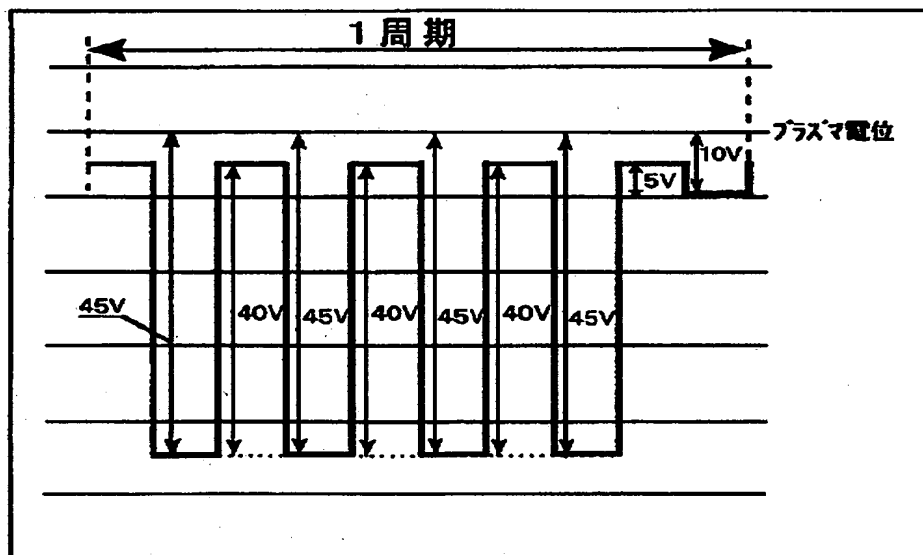
【図6】



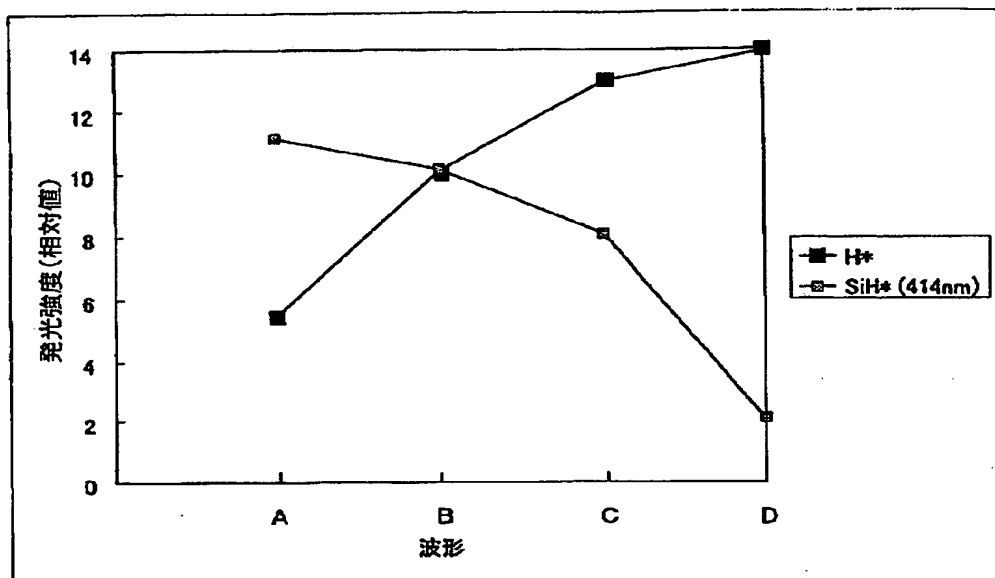
【図 7】



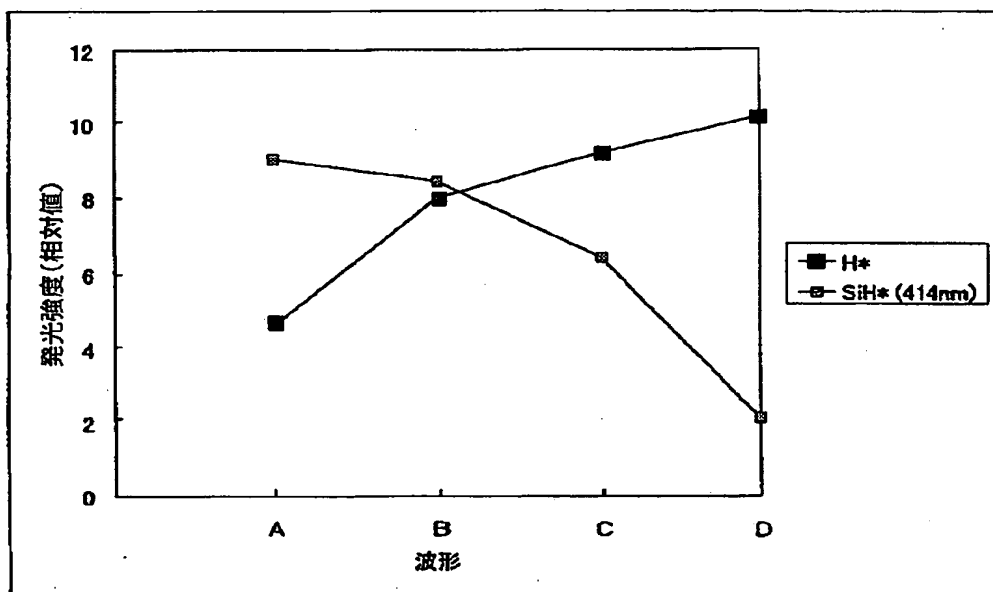
【図 8】



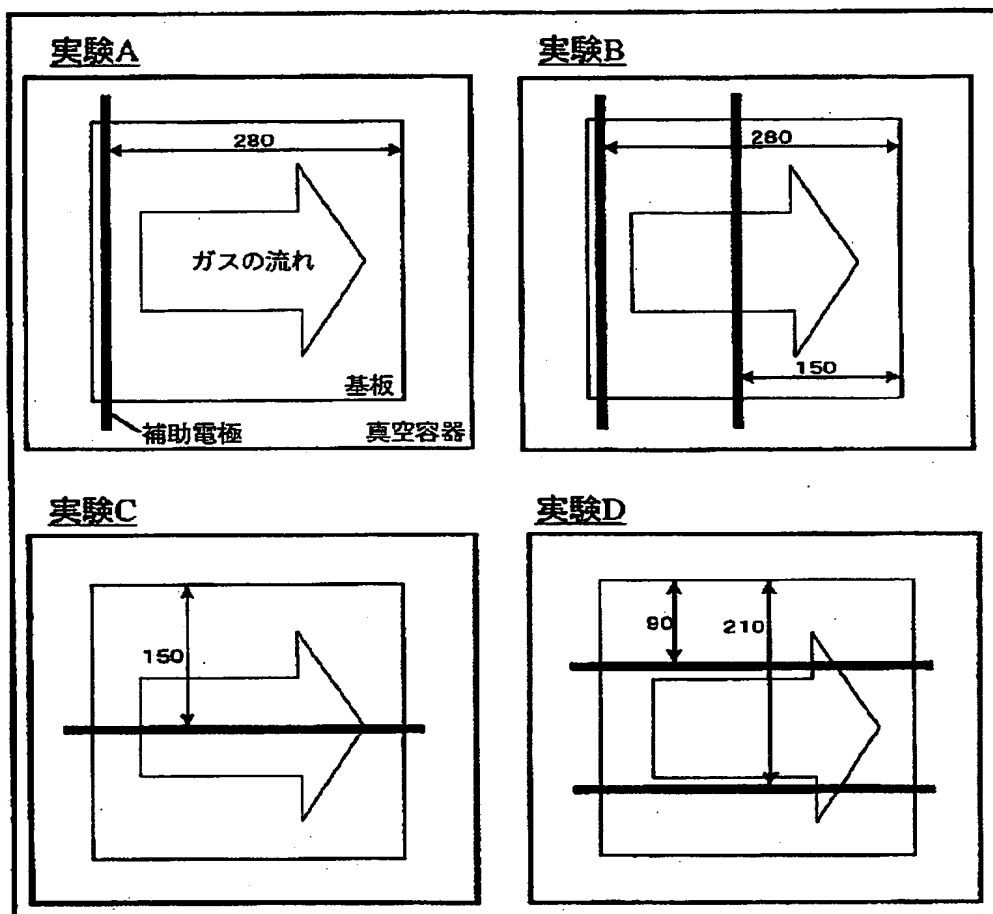
【図 9】



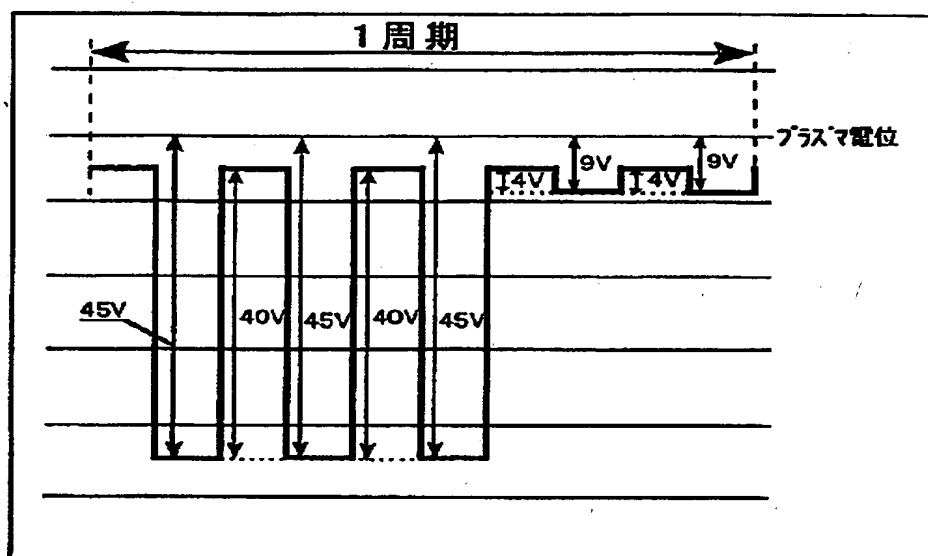
【図 10】



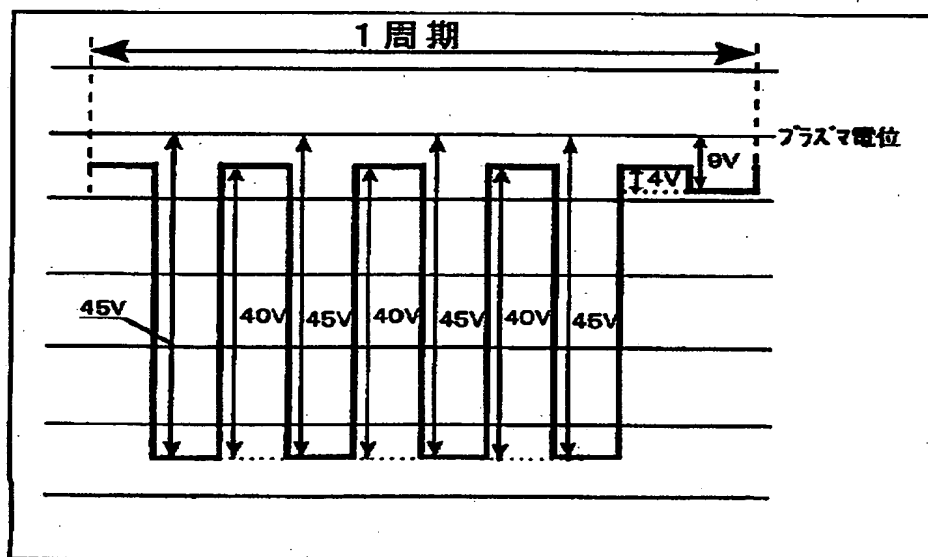
【図 11】



【図 12】



【図 13】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 大面積にわたって高品質で優れた均一性を有するアモルファスシリコン系およびマイクロクリスタル系堆積膜等を、高い成膜速度で形成する。

【解決手段】 水素ガスおよび少なくともSi元素を含有する堆積膜の原料ガスを真空容器101内に導入しつつ、真空容器101内に設けた放電電極105に高周波電力を供給してプラズマ化し、真空容器内101の基板102上にプラズマCVD法により堆積膜を形成する堆積膜形成方法において、真空容器101内のプラズマが生じる位置に設けた補助電極110に、一周期中に少なくとも2つ以上の振幅の異なる波形成分を有する周期性電圧を印加しながら堆積膜を形成することを特徴とする堆積膜形成方法。

【選択図】 図1

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000001007]

1. 変更年月日 1990年 8月30日
[変更理由] 新規登録
住 所 東京都大田区下丸子3丁目30番2号
氏 名 キヤノン株式会社